

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182393

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C03F 7/039  
C08F220/18  
C08F220/28  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-303791

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : NISHIMURA YUKIO  
ISHII HIROYUKI  
YAMAMOTO MASASHI  
KAJITA TORU

(30)Priority

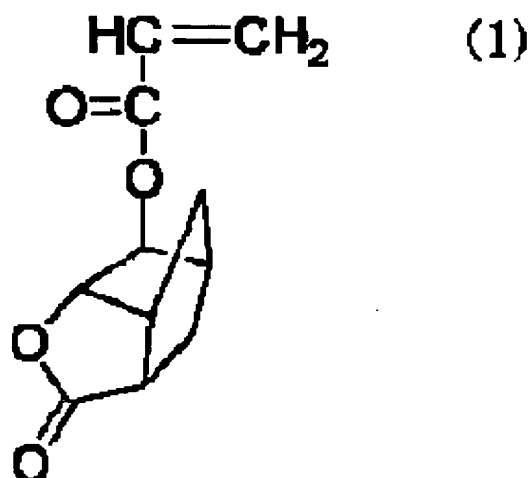
Priority number : 2000305417 Priority date : 04.10.2000 Priority country : JP

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition having high transparency to radiation, having excellent sensitivity, resolution, dry etching resistance, pattern shape, etc., and having small temperature dependence in heating after exposure.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains (A) a resin comprising a copolymer of (meth)acrylic esters having an acid dissociable group- containing alicyclic structure represented by 5-t-butoxycarbonylnorbornyl (meth) acrylate and 8-t-butoxycarbonyltetracyclododecane (meth)acrylate and (meth) acrylic esters having a lactone-containing heterocyclic structure typified by compounds of formula (1) and (B) a radiation sensitive acid generating agent represented by 1-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydrothiophenium perfluoro-n- octanesulfonate, 1-(4-n-butoxy-1-naphthyl)tetrahydrothiophenium nonafluoro-n- butanesulfonate or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182393

(P2002-182393A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/18		C 0 8 F 220/18	4 J 1 0 0
220/28		220/28	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2001-303791 (P2001-303791)  
 (22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-305417 (P2000-305417)  
 (32) 優先日 平成12年10月4日 (2000.10.4)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178  
 ジェイエスアール株式会社  
 東京都中央区築地2丁目11番24号  
 (72) 発明者 西村 幸生  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
 (72) 発明者 石井 寛之  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
 (74) 代理人 100100985  
 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

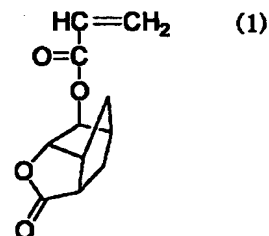
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等に優れ、露光後の加熱時の温度依存性が小さい感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) (メタ) アクリル酸5-*tert*-ブトキシカルボニルノルボルニル、(メタ) アクリル酸8-*tert*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカン等で代表される酸解離性基含有脂環族構造を有する(メタ) アクリル酸エステル類と、下記式(1)の化合物等で代表されるラクトン基含有複素環構造を有する(メタ) アクリル酸エステル類との共重合体からなる樹脂、および(B) 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート等で代表される感放射線性酸発生剤を含有する。

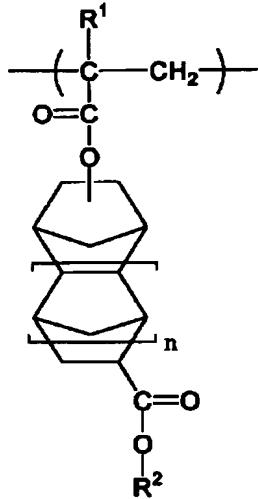
【化1】



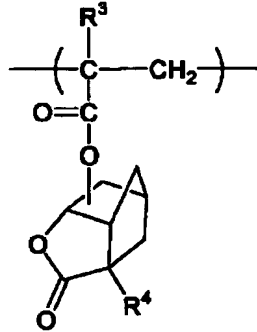
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1) で表される繰返し単位および下記一般式 (2) で表される繰返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに (B) 下記一般式 (3) で表される感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化 1】



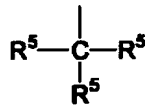
(1)



(2)

【一般式 (1) において、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^2$  は下記式

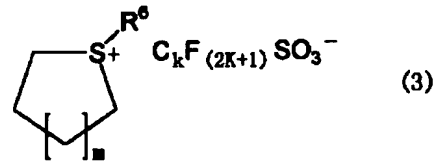
## 【化 2】



(式中、各  $R^5$  は相互に独立に炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4~20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの  $R^5$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4~20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $R^5$  が炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4~20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である。) で表される基を示し、 $n$  は 0~2 の整数であり、繰返し単位の主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基は、最上位のビシクロ[2.2.1]ヘプタン環の 2-位または 3-位に結合している。]

【一般式 (2) において、 $R^3$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^4$  は水素原子または炭素数 1~6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。]

## 【化 3】



(3)

【一般式 (3) において、 $R^6$  は炭素数 6~12 の 1 価の芳香族炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 $k$  は 1~8 の整数であり、 $m$  は 0~5 の整数である。]

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

- 20 【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用したレジスト（以下、「化学増幅型レジスト」という。）が数多く提案されている。化学増幅型レジストとしては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の $\alpha$ -ブチルエステル基またはフェノールの $\alpha$ -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する $\alpha$ -ブチルエステル基あるいは $\alpha$ -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現象
- 50 液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型レジストの多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型レジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、レジスト中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、このレジストでは、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、 $\alpha$ -ブチルエステル基、 $\alpha$ -ブチルカーボネート基等の $\alpha$ -ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、このレジスト中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

また、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成する際には、酸解離性官能基の解離を促進するため、通常露光後に加熱処理されるが、普通、その加熱温度が変化するとレジストパターンの線幅もある程度変動するのが避けられない。しかし、近年における集積回路素子の微細化を反映して、露光後の加熱温度の変化に対しても線幅の変動（即ち温度依存性）が小さいレジストの開発も強く求められるようになってきた。

【0005】さらに、化学増幅型レジストにおいては、酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生量の収率が高く、高感度であるなどの理由から、オニウム塩化合物が化学増幅レジストの酸発生剤として広く使用されている。前記オニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が使用されているが、これらの従来のオニウム塩化合物は、一般に感度の点で満足できず、また感度が比較的高い場合でも、解像度、パターン形状等を総合したレジスト性能の点で未だ十分とは言えない。このような状況の下、集積回路素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能で、放射線に対する透明性が高く、かつ感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、しかも露光後の加熱時の温度依存性が小さい化学増幅型レジストが強く求められている。

【0006】

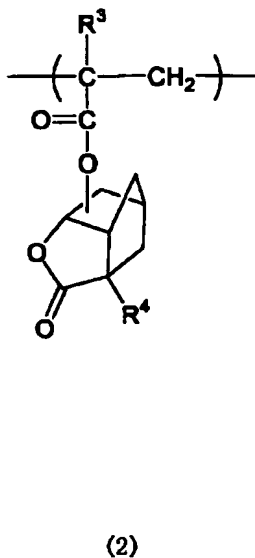
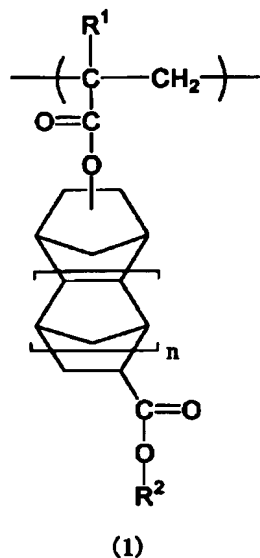
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、露光後の加熱時の温度依存性が小さい化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、（A）下記一般式（1）で表される繰返し単位および下記一般式（2）で表される繰返し単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに（B）下記一般式（3）で表される感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、によって達成される。

【0008】

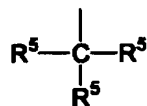
【化4】



【一般式(1)において、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は下記式

【0009】

【化5】

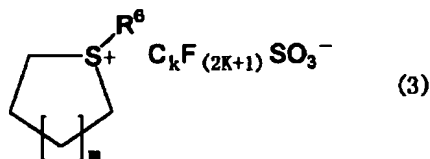


【0010】(式中、各R⁵ は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つのR⁵ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR⁵ が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である。)で表される基を示し、nは0～2の整数であり、繰返し単位の主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基は、最上位のビシクロ[2.2.1]ヘプタン環の2-位または3-位に結合している。]

【0011】【一般式(2)において、R³ は水素原子またはメチル基を示し、R⁴ は水素原子または炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。]

【0012】

【化6】



【一般式(3)において、R⁵ は炭素数6～12の1価

の芳香族炭化水素基もしくはその誘導体を示し、kは1～8の整数であり、mは0～5の整数である。]

【0013】以下、本発明について詳細に説明する。

#### 樹脂(A)

本発明における(A)成分は、前記一般式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という。)および前記一般式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という。)を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。

【0014】繰返し単位(1)において、R¹ の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0015】また、R⁵ の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、および何れか2つのR⁵ が相互に結合して形成した炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの1価または2価の脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【0016】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシ基；カルボキシ基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができ

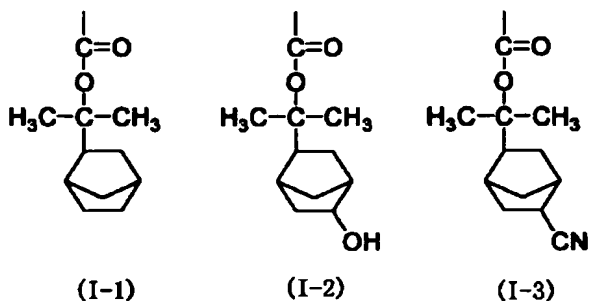
る。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0017】繰返し単位(1)における基-COO-R<sup>2</sup>は、酸の作用により解離してカルボキシル基を形成する酸解離性基をなしている。以下では、基-COO-R<sup>2</sup>を酸解離性基(I)という。

【0018】好ましい酸解離性基(I)の具体例としては、*tert*-ブトキシカルボニル基や、下記式(I-1)～(I-45)の基等を挙げることができる。

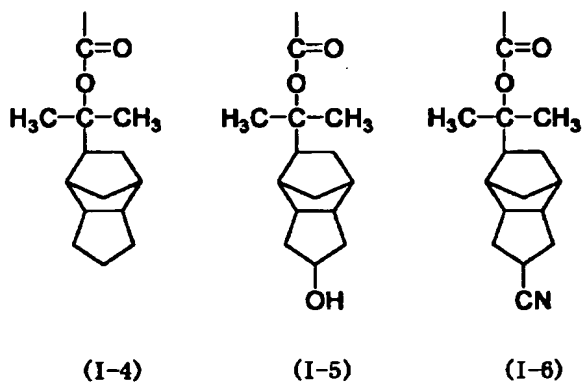
【0019】

【化7】



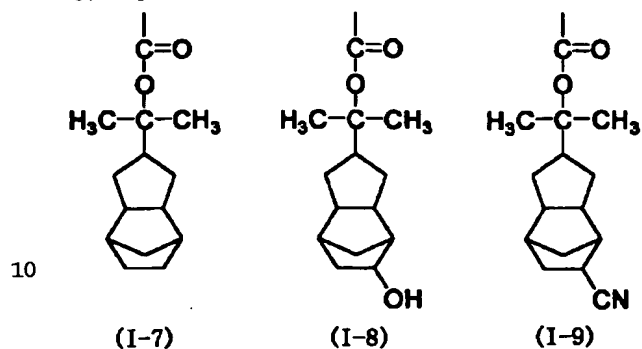
【0020】

【化8】



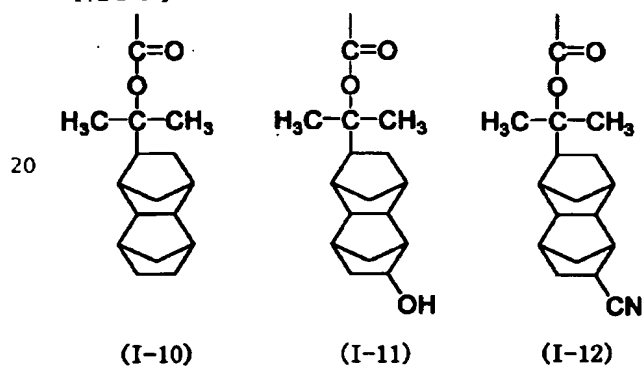
\*【0021】

【化9】



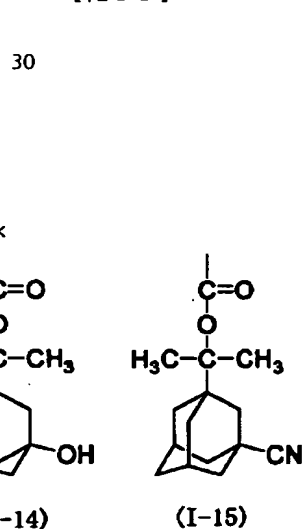
【0022】

【化10】



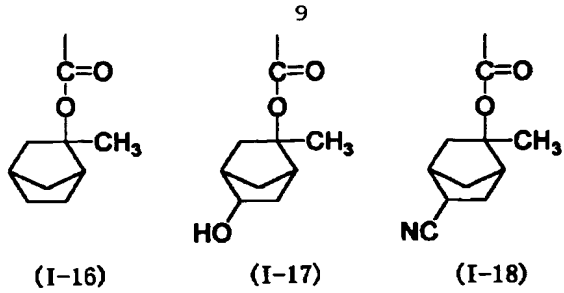
【0023】

【化11】

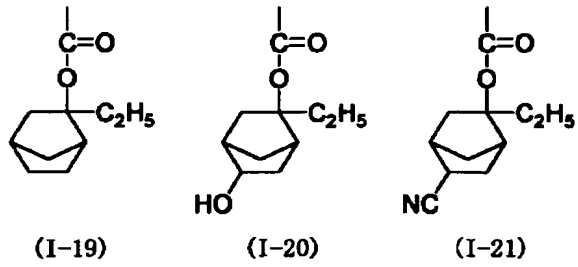


【0024】

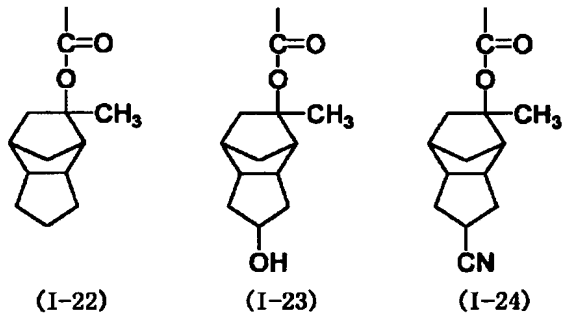
【化12】



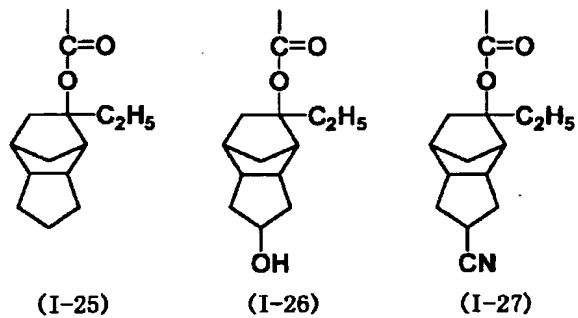
[0025]  
[化13]



[0026]  
[化14]

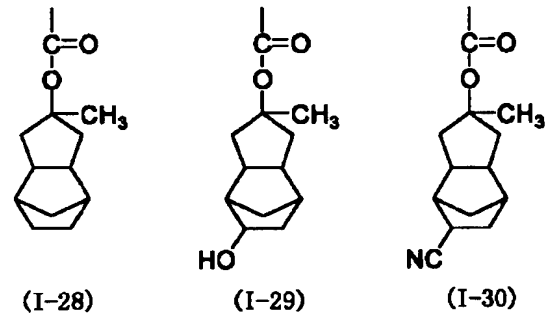


[0027]  
[化15]



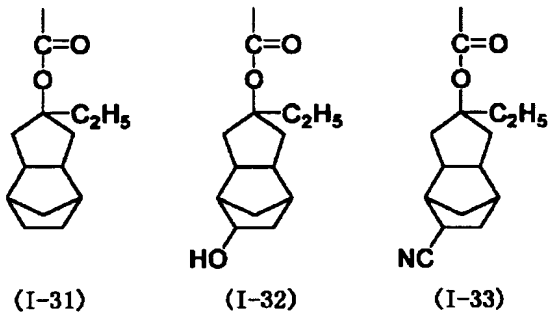
[0028]  
[化16]

10



[0029]  
[化17]

20



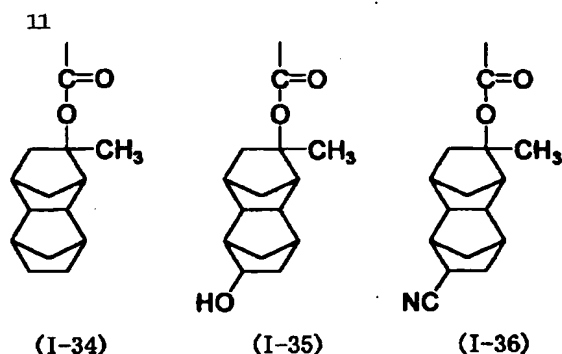
[0030]  
[化18]

30

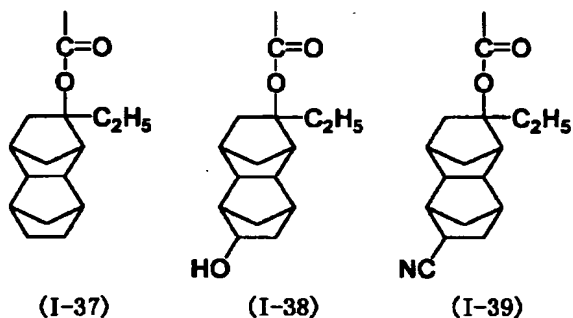
40



(7)

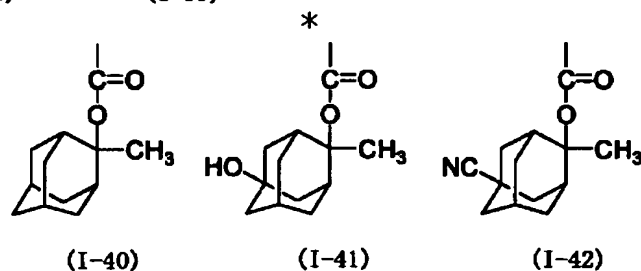


【0031】  
【化19】



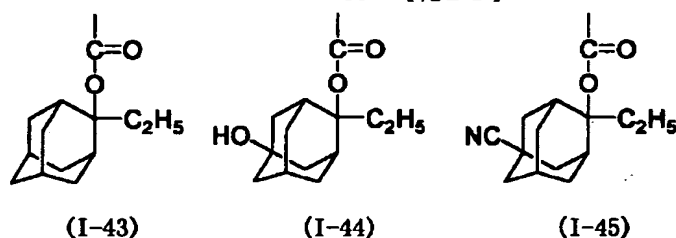
\*【0032】  
【化20】

20



【0033】

\*  
※30※【化21】



【0034】これらの酸解離性基(I)のうち、*t*-ブトキシカルボニル基や、式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-40)または式(I-41)の基等が好ましく、特に*t*-ブトキシカルボニル基が好ましい。また、繰返し単位(1)における*n*としては、0または1が好ましい。

【0035】好ましい繰返し単位(1)としては、例えば、酸解離性基(I)が*t*-ブトキシカルボニル基および前記式(I-1)～(I-45)の基の群、さらに好ましくは*t*-ブトキシカルボニル基および式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-40)または式(I-41)の基の群から選ばれ、特に好ましくは*t*-ブトキシカルボニル基であり、*n*が0であり、基R<sup>1</sup>がメチル基であるメタクリル系繰返し単位；

5)、式(I-40)または式(I-41)の基の群から選ばれ、特に好ましくは*t*-ブトキシカルボニル基であり、*n*が0であり、基R<sup>1</sup>が水素原子であるアクリル系繰返し単位；酸解離性基(I)が*t*-ブトキシカルボニル基および前記式(I-1)～(I-45)の基の群、さらに好ましくは*t*-ブトキシカルボニル基および式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-40)または式(I-41)の基の群から選ばれ、特に好ましくは*t*-ブトキシカルボニル基であり、*n*が0であり、基R<sup>1</sup>がメチル基であるメタクリル系繰返し単位；

【0036】酸解離性基(I)が*t*-ブトキシカルボニル

40

50

ル基および前記式(1-1)～(1-45)の基の群、さらに好ましくは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基および式(1-1)、式(1-2)、式(1-10)、式(1-11)、式(1-13)、式(1-14)、式(1-16)、式(1-17)、式(1-34)、式(1-35)、式(1-40)または式(1-41)の基の群から選ばれ、特に好ましくは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基であり、 $n$ が1であり、基 $R^1$ が水素原子であるアクリル系繰返し単位；酸解離性基(1)が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基および前記式(1-1)～(1-45)の基の群、さらに好ましくは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基および式(1-1)、式(1-2)、式(1-10)、式(1-11)、式(1-13)、式(1-14)、式(1-16)、式(1-17)、式(1-34)、式(1-35)、式(1-40)または式(1-41)の基の群から選ばれ、特に好ましくは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基であり、 $n$ が1であり、基 $R^1$ がメチル基であるメタクリル系繰返し単位等を挙げることができる。

【0037】これらの好ましい好ましい繰返し単位

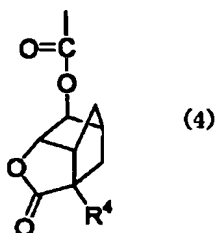
(1)のうち、特に、酸解離性基(1)が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基であり、 $n$ が0であり、基 $R^1$ が水素原子であるアクリル系繰返し単位、酸解離性基(1)が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基であり、 $n$ が1であり、基 $R^1$ が水素原子であるアクリル系繰返し単位が好ましい。樹脂(A)において、繰返し単位(1)は、単独または2種以上が存在することができる。繰返し単位(1)は、対応する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位である。

【0038】次に、繰返し単位(2)において、 $R^4$ の炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0039】繰返し単位(2)において、該繰返し単位の主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基は、環中のラクトン基を形成している炭素原子および基 $R^4$ が結合している炭素原子以外の任意の炭素原子の位置で結合することができるが、好ましい結合位置は、下記式(4)に示される位置である。

【0040】

【化22】



【0041】好ましい繰返し単位(2)としては、例え

ば、 $R^4$ が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(4)に示す位置に結合しており、 $R^3$ が水素原子であるアクリル系繰返し単位； $R^4$ が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(4)に示す位置に結合しており、 $R^3$ がメチル基であるメタクリル系繰返し単位； $R^4$ がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(4)に示す位置に結合しており、 $R^3$ が水素原子であるアクリル系繰返し単位； $R^4$ がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(4)に示す位置に結合しており、 $R^3$ がメチル基であるメタクリル系繰返し単位等を挙げることができる。これらの好ましい繰返し単位(2)のうち、特に、 $R^4$ が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式

(4)に示す位置に結合しており、 $R^3$ が水素原子であるアクリル系繰返し単位が好ましい。樹脂(A)において、繰返し単位(2)は、単独または2種以上が存在することができる。繰返し単位(2)は、対応する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位である。

【0042】樹脂(A)は、繰返し単位(1)および繰返し単位(2)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)を1種以上有することができる。他の繰返し単位を与える重合性不飽和単体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシシル基含有エステル類；前記不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシシル基含有エステル類のカルボキシシル基を、下記する酸解離性基(以下、「酸解離性基(i)」という。)に変換した化合物；

【0043】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -プロピル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸

2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

【0044】 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の $\alpha$ -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマルニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；前記不飽和カルボン酸類あるいは前記不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類のカルボキシル基を、酸解離性基(i)に変換した化合物等の単官能性単量体や、

【0045】1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体；

【0046】メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ

(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性単量体等の多官能性単量体を挙げるができる。

【0047】酸解離性基(i)としては、例えば、カルボキシル基の水素原子を、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等で置換した基を挙げるができる。

【0048】前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビベロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げるができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0049】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げるができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリー-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリー-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲ

ルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブ

トキシカルボニル基等を挙げることができる。  
 【0050】また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ヒベロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、3-オキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテ

トラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、2-オキソ-4-メチル-4-テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。  
 【0051】共重合体(A1)において、繰返し単位(1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。この場合、繰返し単位(1)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしたとき現像性が低下したり、スカムが発生しやすくなる傾向がある。また、繰返し単位(2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。この場合、繰返し単位(2)の含有率が10モル%未満では、レジストとしたときの現像性や基板への接着性が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、他の繰返し単位の含有

率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0052】樹脂(A)は、例えば、その各繰返し単位に対応する重合性不飽和単体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0053】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~30,000、好ましくは5,000~30,000、さらに好ましくは5,000~20,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方30,000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。なお、樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

#### 【0054】酸発生剤(B)

本発明における(B)成分は、前記一般式(3)で表される感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなり、露光により酸を発生する化合物である。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用に

10

20

30

40

50

よって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

【0055】一般式(3)において、 $R^6$ の炭素数6~12の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基等のフェニル基または炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルで置換されたフェニル基；1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基またはメチル基もしくはエチル基で置換されたナフチル基等を挙げることができる。

【0056】また、前記芳香族炭化水素基の誘導体における置換基としては、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*n*-プロポキシメトキシ基、*i*-プロポキシメトキシ基、*n*-ブトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基等の炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシメトキシ基；1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-*n*-ブトキシエトキシ基、1-*t*-ブトキシエトキシ基等の炭素数3~6の直鎖状もしくは分岐状の1-アルコキシエトキシ

基；2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-*n*-プロポキシエトキシ基、2-*i*-プロポキシエトキシ基、2-*n*-ブトキシエトキシ基、2-*t*-ブトキシエトキシ基等の炭素数3~6の直鎖状もしくは分岐状の2-アルコキシエトキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等の炭素数7~12のアラルキルオキシ基；フェニルアセトメチル基、1-ナフチルアセトメチル基等の炭素数9~15のアリールアセトメチル基；2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等の酸素原子含有基や、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の窒素原子含有基等を挙げることができる。

【0057】 $R^6$ の炭素数6~12の1価の芳香族炭化水素基およびその誘導体としては、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-*n*-ブトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、4-*n*-ブトキシ-1-ナフチル基等が好ましい。一般式(3)において、 $k$ としては、特に4または8が好ましく、 $m$ としては、特に1が好ましい。一般式(3)における基 $C_kF_{(2k+1)}$ は、炭素数 $k$ のパーフルオロアルキル基であるが、該基は直鎖状もしくは分岐状であることができる。

【0058】好ましい酸発生剤(B)としては、例えば、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-メトキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンス

ーフルオロ- $n$ -オクタンスルホネート、 $1-(4-\text{エトキシカルボニルオキシ}-1\text{-ナフチル})$ テトラヒドロ  
 チオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 $1-(4-\text{エトキシカルボニルオキシ}-1\text{-ナフチル})$ テト  
 ラヒドロチオフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスル  
 ホネート、 $1-(4-\text{エトキシカルボニルオキシ}-1\text{-ナフチル})$ テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-  
 $n$ -オクタンスルホネート、 $1-(4-n\text{-ブロボキシカルボニルオキシ}-1\text{-ナフチル})$ テトラヒドロチオフ  
 エニウムトリフルオロメタンスルホネート、 $1-(4-n\text{-ブロボキシカルボニルオキシ}-1\text{-ナフチル})$ テト  
 ラヒドロチオフェニウムノナフルオロ- $n$ -ブタンスル  
 ホネート、 $1-(4-n\text{-ブロボキシカルボニルオキシ}-1\text{-ナフチル})$ テトラヒドロチオフェニウムパーフル  
 オロ- $n$ -オクタンスルホネート、

【0061】1-(4-i-ブロボキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-i-ブロボキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-i-ブロボキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート。

【0062】1-(4-ベンジルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-ベンジルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ベンジルオキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキ

シ) -1-ナフチル] テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ) -1-ナフチル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ) -1-ナフチル] テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ) -1-ナフチル] テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ) -1-ナフチル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ) -1-ナフチル] テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0063】これらの好ましい酸発生剤(B)のうち、特に、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシ-1-ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシ-1-ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシ-1-ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシ-1-ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等が好ましい。本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0064】本発明においては、酸発生剤(B)と共に、他の感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(b)」という。)を併用することができる。酸発生剤(b)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤(b)の例としては、下記のものを挙げることができる。

【0065】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフ

ルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジェチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジェチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジェチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジェチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0066】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物としては、例えば、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。ジアゾケトン化合物：ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンとしては、例えば、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス

(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0067】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホンや、これらの化合物のα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物としては、例えば、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。スルホン酸化合物：スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物としては、例えば、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0068】これらの酸発生剤(b)のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルス

ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

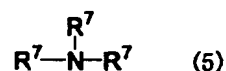
【0069】トリフルオロメタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。前記酸発生剤(b)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0070】本発明の感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤(B)と酸発生剤(b)の合計使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、前記合計使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。また、酸発生剤(b)の使用割合は、酸発生剤(B)と酸発生剤(b)との合計100重量部に対して、通常、20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。この場合、酸発生剤(b)の使用割合が20重量%を超えると、本発明の所期の効果が損なわれるおそれがある。

【0071】本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)や酸発生剤(b)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(5)

【0072】

【化23】





〔一般式(5)において、各R'は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0073】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0074】含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0075】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチ

ルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0076】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0077】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ

ー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン等を挙げることができる。

【0078】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、含窒素化合物(ロ)、含窒素複素環化合物が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0079】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性基を有する脂環族添加剤を配合することができる。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸 $\alpha$ -ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)- $n$ -ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル、デオキシコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 $\alpha$ -ブチル、リトコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。脂環族添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0080】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキ

シエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo.75, 同No.95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂(A)、酸発生剤(B)および酸発生剤(b)の合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0081】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5~50重量%、好ましくは10~25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘブタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $i$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $sec$ -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ $tert$ -ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $n$ -プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 $i$ -プロピル、2-ヒドロキシプロピ

オン酸 *n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 *i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 *sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 *t*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0082】*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0083】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類が好ましい。

#### 【0084】レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤（B）あるいはそれと酸発生剤（b）から発生した酸の作用によって、樹脂（A）中

の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザ（波長193nm）あるいはKrFエキシマレーザ（波長248nm）で代表される遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザ（波長193nm）が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂（A）中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0085】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0086】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像

液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル $i$ -ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、 $n$ -プロピルアルコール、 $i$ -プロピルアルコール、 $n$ -ブチルアルコール、 $t$ -ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸 $i$ -アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

#### 【0087】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1 $\mu$ mのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

C/H感度：基板として、表面に膜厚520ÅのDeepUV 30（ブルワー・サイエンス（BrewerScience）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC）を用い、組成物溶液を、各基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上で、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34 $\mu$ mのレジスト被膜に、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長193nm）により、マスクパターンを

介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（実施例1～6）または2.38 $\times$ 1/50重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（比較例1）により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。このとき、孔径0.20nmのコンタクトホール（1H1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量をC/H感度とした。

10 【0088】C/H解像度：最適露光量で解像されるコンタクトホールの最小の孔径を、C/H解像度とした。PEB温度依存性：設計孔径0.20nmのコンタクトホール（1H1S）における最適露光量で、波長193nmの放射線を露光した場合の孔径を測定し、このときのPEB温度に対して上下3℃ずつ異なる温度でPEBを行ったのち、最適露光量で同一波長の放射線を露光したときのコンタクトホール（1H1S）の孔径を測定する。この3点の測定結果から、PEB温度に対する線幅変動値をnm/℃単位で算出して、PEB温度依存性と

20 ドライエッチング耐性：組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5 $\mu$ mのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置（Pinnacle8000）を用い、エッチングガスをCF<sub>4</sub>とし、ガス流量75sccm、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、クレゾールノボラック樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

30 パターン形状：孔径0.20nmのコンタクトホール（1H1S）を走査型電子顕微鏡により観察し、側壁角が85度以上であり、かつ表面の張り出しがない場合を、パターン形状が良好とし、側壁角が85度未満であるか、あるいは表面の張り出しがある場合を、開口不良とした。

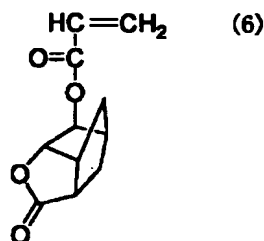
#### 【0089】樹脂合成例1

下記式（6）の化合物27.0gと下記式（7）のアクリル酸5- $t$ -ブトキシカルボニルノルボルニル23.0gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液としたのち、窒素を30分間吹き込み、ついで重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.8gを加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って6時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、 $n$ -ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂40g（収率80重量%）を得た。

40 【0090】

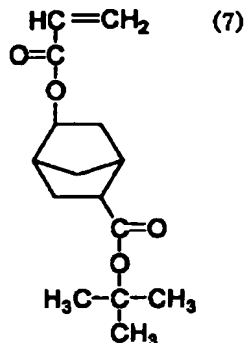
【化24】

35



【0091】

【化25】



【0092】この樹脂は、Mwが11,500であり、式(6)の化合物およびアクリル酸5-tert-ブトキシカルボニルノルボルニルに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ60モル%および40モル%の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-1)とする。

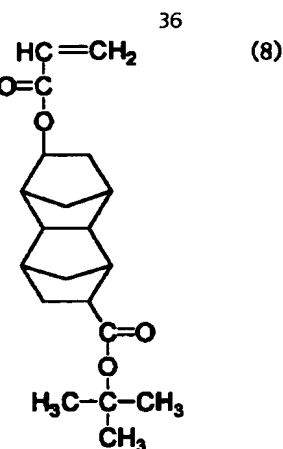
【0093】樹脂合成例2

前記式(6)の化合物24.2gと下記式(8)のアクリル酸8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロデカン25.8gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液としたのち、窒素を30分間吹き込み、ついで重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.5gを加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って6時間加熱撹拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、n-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂41g(収率82重量%)を得た。

【0094】

【化26】

40



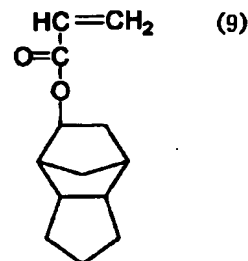
【0095】この樹脂は、Mwが12,100であり、式(6)の化合物およびアクリル酸アクリル酸8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロデカンに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ60モル%および40モル%の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-2)とする。

20 【0096】樹脂合成例3

前記式(6)の化合物22.8g、前記式(8)のアクリル酸8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロデカン23.1gおよび下記式(9)のアクリル酸トリシクロデカニル4.1gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液としたのち、窒素を30分間吹き込み、ついで重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.6gを加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って6時間加熱撹拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、n-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂39g(収率78重量%)を得た。

【0097】

【化27】



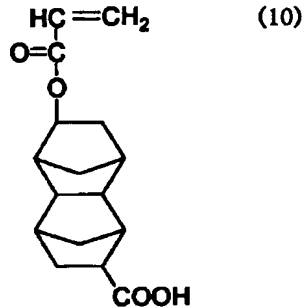
【0098】この樹脂は、Mwが10,700であり、式(6)の化合物、アクリル酸アクリル酸8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロデカンおよびアクリル酸トリシクロデカニルに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ55モル%、35モル%および10モル%の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-3)とする。

【0099】樹脂合成例4

50 前記式(6)の化合物22.2g、前記式(8)のアク

37

リル酸8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカン22.5gおよび下記式(10)のアクリル酸8-カルボキシテトラシクロドデカン5.3gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液としたのち、窒素を30分間吹き込み、ついで重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.5gを加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って6時間加熱撹拌した。反応終了 \*



【0101】この樹脂は、Mwが11,900であり、式(6)の化合物、アクリル酸8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカンおよびアクリル酸8-カルボキシテトラシクロドデカンに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ55モル%、35モル%および10モル%の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-4)とする。

#### 【0102】樹脂合成例5

前記式(6)の化合物23.8g、前記式(8)のアクリル酸8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカン24.2gおよびN,N-ジメチルアクリルアミド2.0gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液としたのち、窒素を30分間吹き込み、ついで重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.7gを加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って6時間加熱撹拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂38g(収率76重量%)を得た。この樹脂は、Mwが12,100であり、式(6)の化合物、アクリル酸8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカンおよびN,N-ジメチルアクリルアミドに由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ55モル%、35モル%および10モル%の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

#### 【0103】樹脂合成例6

前記式(6)の化合物23.8g、前記式(8)のアクリル酸8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカン24.2g、ノルボルネン1.0gおよび無水マレイン酸1.0gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液としたのち、窒素を30分間吹き込み、ついで重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.7gを

38

\*後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂42g(収率84重量%)を得た。

【0100】

【化28】

加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って6時間加熱撹拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別し、乾燥して、樹脂40g(収率80重量%)を得た。この樹脂は、Mwが8,700であり、式(6)の化合物、アクリル酸8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデカン、ノルボルネンおよび無水マレイン酸に由来する各繰返し単位の含有率がそれぞれ55モル%、35モル%、5モル%および5モル%の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-6)とする。

#### 【0104】実施例1~6および比較例1

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価条件を表2に、評価結果を表3に示す。表1における重合体(A-1)~(A-6)以外の成分は、以下の通りである。

#### 他の樹脂

A-1: ノルボルネン/無水マレイン酸/8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン/2-メチル-2-アクリロイルオキシアダマンタン共重合体(共重合モル比=10/35/25/30、Mw=6,000)

#### 酸発生剤(B)

B-1: 1-(4-*n*-ブトキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート

B-2: 1-(4-*n*-ブトキシ-1-ナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート

B-3: 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート

## 酸発生剤 (b)

b-1: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

b-2: ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

## 【0105】酸拡散制御剤

C-1: N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

C-2: N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベン 10

ズイミダゾール

他の添加剤

\* D-1: 1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル

D-2: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)-n-ヘキサン

D-3: デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル溶剤

E-1: 2-ヘプタノン

E-2: シクロヘキサノン

E-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ

## 【0106】

## 【表1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A-1 (95)	B-1 (3.0)	C-1 (0.10)	D-1 (5)	E-1 (530)
実施例2	A-2 (95)	B-2 (3.0) b-2 (1.5)	C-1 (0.08) C-2 (0.02)	D-1 (5)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例3	A-3 (95)	B-3 (3.0) b-2 (2.0)	C-2 (0.10)	D-1 (5)	E-1 (530)
実施例4	A-4 (95)	B-1 (2.0) b-2 (1.5)	C-1 (0.02) C-2 (0.08)	D-2 (5)	E-1 (430) E-3 (100)
実施例5	A-1 (90) A-5 (5)	B-1 (3.0) b-2 (1.5)	C-2 (0.10)	D-2 (5)	E-1 (530)
実施例6	A-6 (95)	B-1 (3.0)	C-1 (0.10)	D-2 (5)	E-1 (430) E-2 (100)
比較例1	a-1 (95)	B-1 (3.0)	C-1 (0.10)	D-3 (5)	E-1 (530)

## 【0107】

## ※ ※ 【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚(μm)	基板	P B		PEB	
			温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(秒)
実施例1	0.34	ARC	130	90	130	90
実施例2	0.34	ARC	130	90	130	90
実施例3	0.34	ARC	130	90	140	90
実施例4	0.34	ARC	130	90	130	90
実施例5	0.34	ARC	130	90	130	90
実施例6	0.34	ARC	130	90	130	90
比較例1	0.34	ARC	130	90	130	90

## 【0108】

## 【表3】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	C/H感度 (J/m <sup>2</sup> )	C/H解像度 (μm)	PEB温度 依存性	ドライエッチ ング耐性	パターン 形状
実施例1	73	450	0.16	1.0 nm/°C	1.2	良好
実施例2	78	430	0.16	1.2 nm/°C	1.1	良好
実施例3	77	400	0.16	1.4 nm/°C	1.0	良好
実施例4	74	420	0.16	1.1 nm/°C	1.1	良好
実施例5	75	470	0.16	2.0 nm/°C	1.2	良好
実施例6	71	460	0.16	1.6 nm/°C	1.3	良好
比較例1	58	520	0.18	16 nm/°C	1.6	開口不良

【0109】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも樹脂（A）の特徴である（メタ）アクリル系主鎖を有し、かつ繰返し単位（1）中の主鎖炭素原子に結合したカルボキシル基と脂環族環とのエステル構造および繰返し単位（2）中の主鎖炭素原子に結合したカルボキシル基とラクトン\*

\*基含有複素環とのエステル構造が酸の存在下でも解離しないという特徴により、PEB温度依存性が小さく、ドライエッチング耐性に優れるとともに、感度、C/H解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れており、特に高い解像性能と放射線に対する透明性を必要とするコンタクトホールパターンの微細加工に好適であり、今後さらに微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 将史  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
(72)発明者 梶田 徹  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AB16  
AC04 AC05 AC06 AC08 AD03  
BE00 BG00 FA03 FA12 FA17  
4J100 AL08P AL08Q BA15P BC08P  
BC53Q CA04 FA03 JA38